

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 04089803 A

(43) Date of publication of application: 24.03.92

(51) Int. Cl

C08C 4/00

(21) Application number: 02205046

(22) Date of filing: 03.08.90

(71) Applicant: JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD NICHIGOU GOMU KAKOU KK

(72) Inventor: YAMATO HIROAKI
WATANABE TORU
ITO HIROSHI
YASUNAGA HIDETOSHI

(54) PREPARATION OF NATURAL RUBBER

(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare a natural rubber having physical properties similar or superior to those of a conventionally obtd. natural rubber at a considerably improved productivity by adding an antioxidant to a natural rubber latex, coagulating the latex with an acid, and drying it in hot air.

CONSTITUTION: An antioxidant is added to a natural rubber latex, which is then coagulated with an acid and

dried in hot air. An amine, phenolic, org. phosphite, or thioether antioxidant may be used in an amt. of 0.1-5.0 pts.wt. based on 100 pts.wt. solid rubber. Thus, excellent physical properties inherent in natural rubber are further improved, and the time for drying is greatly reduced from conventionally required 6-10 days to several hr. Moreover, in this process, a fresh latex can be used without diluted with water, thus increasing advantageous industrial effects.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑯ 公開特許公報 (A) 平4-89803

⑯ Int.Cl.⁵
C 08 C 4/00識別記号
MAB府内整理番号
6917-4J

⑯ 公開 平成4年(1992)3月24日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑯ 発明の名称 天然ゴムの製造方法

⑯ 特 願 平2-205046

⑯ 出 願 平2(1990)8月3日

⑯ 発明者 大和 博明 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内⑯ 発明者 渡辺 敏 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内⑯ 発明者 伊藤 洋 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内

⑯ 発明者 安永 秀敏 東京都杉並区浜田山2丁目2番9号

⑯ 出願人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

⑯ 出願人 日合ゴム加工株式会社 東京都中央区日本橋3丁目3番11号

⑯ 代理人 弁理士 久米 英一

明細書

1. 発明の名称

天然ゴムの製造方法

2. 特許請求の範囲

天然ゴムラテックスに老化防止剤を添加し、しかも後に膜で凝固し、熱風乾燥することを特徴とする天然ゴムの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、天然ゴムの製造方法に関する。詳しくは、天然ゴムの持つ優れた物理的性質を改良して、かつ、熱風乾燥により迅速に天然ゴムを製造する方法である。

(従来技術)

通常、天然ゴムはラテックスをギ酸等の凝固剤で凝固した後、脱水し、乾燥して製品化されている。

凝固、脱水した天然ゴムクラムを高温(例えば80~120℃)で熱風乾燥すると、例えば70℃以下の低温で乾燥したものと比較して、生ゴムのムー

ニー粘度、引張り強度(グリーンストレングス)や耐熱老化性等の物理的性質が低下する。

したがって比較的低い温度(およそ70℃以下)で乾燥する方法で生産しているのが現状である。

事実、文献『ゴム技術の基礎』(日本ゴム協会編、昭和58年p-16~17)にも以下の記述がある。

『従来の生ゴム製造において最もやっかいであったことは乾燥工程であった。表1でわかるように、乾燥に6~10日も要していたのである。生産能力を増加する必要がある場合、先ず改善しなければならないのは乾燥工程である。』

別紙表Ⅰ 参照

乾燥工程の生産性の低さを改善するために、凝固ゴムの比表面性を大きくする目的で粒状化の検討がなされたりしている。(前出の文献『ゴム技術の基礎』p-16~17)。

しかしこの方法は、コストが高くなる欠点を有している。また、物性低下を承知の上で高温乾燥することもある。

天然ゴムを高温で乾燥すると物理的性質が低下

する理由は、公知のように、天然ゴムが高温で軟化劣化するからである。

(発明が解決しようとする課題)

今後、天然ゴムの需要の高い伸びが予測されている中でこのような生産性の低い乾燥方法が増産の障害になる。

したがって乾燥工程の生産性向上を図ることが天然ゴムを工業的に増産する上で必要不可欠の課題となっている。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、上記問題を解決すべく、試験計画を重ねた結果、天然ゴムラテックスに老化防止剤を添加し、かかる後に熱で凝固して熱風乾燥すれば、物理的性質が現行天然ゴムと同等以上で、かつ生産性を著しく向上させることができることを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、天然ゴムラテックスに老化防止剤を添加し、かかる後に熱で凝固し、熱風乾燥することを特徴とする天然ゴムの製造方法に関するものである。

以下本発明について詳述する。

本発明で使用される老化防止剤としてはアミン系、フェノール系、有機ホスファイト系あるいはチオエーテル系の老化防止剤がある。

本発明に使用するアミン系老化防止剤としては、例えば、フェニル-ロ-ナフチルアミン、オクチル化ジフェニルアミンとその誘導体、N,N'-ジフェニル-P-フェニレンジアミン、N,N'-ジアリル-P-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-B-ナフチル-P-フェニレンジアミン、N-(1,3-ジメチル-ブチル)-N'-フェニル-P-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-イソプロピル-P-フェニレンジアミン、アルキル化ジフェニルアミン、4,4'-(α, α'-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、N-フェニル-N'-[3メタクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロピル]-P-フェニレンジアミン、N-(1-メチルヘプチル)-N'-フェニル-P-フェニレンジアミン等が挙げられる。

本発明に使用するフェノール系老化防止剤としては、例えばスチレン化フェノール、ミックスト

ブチルオクチルフェノール、2,6-ジ第三ブチル-P-クレゾール、2,6-ジフェニル-4-オクトキシフェノール、ステアリル-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)チオグリコレート、ステアリル-3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ第三ブチルフェニル)ブロピオキート、ジステアリル-3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、トリエチレングリコールビス、[β-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ブロピオキート]、3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-(β-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ブロピオニルオキシ)エチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-第三ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4-ジ第三ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4-第二ブチル-6-第三ブチルフェノール)、ビス[3,5-ビス(4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル)ブチリックアシド]グリコールエステル、4,4'-ブチリテンビ

ス(6-第三ブチル-3-クレゾール)、4,4'-チオビス(6-第三ブチル-3-クレゾール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタン、ビス[2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェニル]テレフタート、2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェニルアクリレート、1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-第三ブチルベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-第三ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4-ジ第三ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4-第二ブチル-6-第三ブチルフェノール)、ビス[3,5-ビス(4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル)ブチリックアシド]グリコールエステル、4,4'-ブチリテンビ

ス(6-第三ブチル-3-クレゾール)、イソシアヌレート、テトラオキサスピロ[5.5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル]-2,4,6-トリメチルベンゼン、1,3,5-トリス[β-(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、テトラオキサスピロ[5.5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル]ブロピオニルオキシエチル】メタン等が挙げられる。

本発明で使用される有機ホスファイト系老化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファ

ト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(モノ、ジ混合ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)ホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、テトラ(C_{12-14} 混合アルキル)ビスフェノールAジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4,4'-ブチレンビス(3-メチル-6-第三ブチルフェノール)ジホスファイト、ヘキサ(トリデシル)-1,1,3-トリス(2-メチル-5-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタントリホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイト、フェニル・ビスフェノールAベンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ第三ブチルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ第三ブチル-4-メチルフェニル)ベンタエリスリトールジホスファイト等が挙げられる。

本発明で使用されるチオエーテル系の老化防止剤としては、ジラウリル-ジミリスチル-、ジステアリル-チオジプロピオネート等のジアルキル

を使用することができる。

凝固は、従来行なわれている静置する凝固あるいは攪拌する急凝固のいずれでもよい。

乾燥は、強制熱風乾燥法で行なわれる。熱風の温度は、コスト、効果、品質への影響等から、合成ゴムの場合と同様 $80^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ でよい。

乾燥に要する時間は数十分～5時間程度である。

本発明の方法で得られる天然ゴムは、従来の天然ゴムに後で老化防止剤を少量添加(dry blend)したものに比べて分散性が良いため、加硫製品の強度、耐熱老化性等が優れている。

なお、本発明の場合、後で少量添加する老化防止剤の添加は不要となるので、ラテックスに老化防止剤を添加することによるコストアップはない。

(実施例)

以下実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を離れない限り以下の実施例に限定されるものではない。

チオジプロピオネート類、ベンタエリスリトールテトラ(デシルチオプロピオネート)あるいは4,4'-チオビス(6-第三ブチル-4-クレゾール)ビス(C_{12-14} アルキルチオプロピオネート)等のアルキル($C=8 \sim 18$)チオプロピオン酸の1価ないし5価のアルコールあるいはフェノール類のエステルが挙げられる。

これらの老化防止剤は、各々単独あるいは2種以上を組み合わせて用いられる。老化防止剤は少量の界面活性剤を用い水中に乳化して凝固剤を添加する前の天然ゴムラテックスに添加する。

老化防止剤は固形ゴム100重量部当り、0.1～5.0重量部好ましくは0.2～3.0重量部添加する。0.1重量部未満では生ゴムのムーニー粘度が低下し、かつ充分な耐熱老化効果がなく、また5.0重量部以上ではそれ以上の改良効果がなく、コストも高くなる。

天然ゴムラテックスは、現行のようにDRCを約15%になるよう水で希釈して用いることもできるが、新鮮ラテックスを希釈することなくそのまま

比較例1

ゴム濃度(DRC)15%に希釈したNRラテックス1067g(ゴムnet160g)に0.5%のギ酸水溶液1280mLを加え常温で一日かけて静置凝固した。得られたクラムを半量に分け、各々、常温で10日間天日乾燥および 120°C で2時間熱風乾燥した。生ゴムの老化試験は 70°C で70時間行なった。

結果を第1表に示す。

実施例1

希釈したNRラテックスに老化防止剤乳化液を添加し混合したラテックスを比較例1と同様の方法で処理して生ゴムを得た。結果を第1表に示す。

比較例2

ゴム濃度(DRC)35%の新鮮ラテックス457g(ゴムnet160g)に0.5%のギ酸水溶液1280mLを加え常温でミキサーを使用し2分間激しく攪拌して凝固した。その後は比較例1と同様の方法で処理して生ゴムを得た。結果を第1表に示す。

実施例2

新鮮ラテックスに老化防止剤乳化液を添加し混

合したラテックスを比較例2と同様の方法で処理して生ゴムを得た。結果を第1表に示す。

表1 生ゴムの乾燥温度と乾燥日数

条件	RSS ABS	薄手ペール クレープ	ブラウン クレープ	厚手ブランケット クレープ	スマート ブランケット
最高温度(℃)	71	35	38	38	43
最大日数(日)	6 ~ 8	10	8	8	6

試験 条件	初期			1			調査			ムーニー粘度 生ゴムのグ リーン強度 (Nef/cm ²)	
	固形		液	老化 防止剤		調査	固形	液	ムーニー粘度 生ゴム 老化率*1		
	方法	時間	方法	温度	時間	種	方法	種	ムーニー粘度 生ゴム 老化率*1		
比 較 例	1	静置	24時間	天日	常温	10日	—	—	81.0	76.0	13.0
	1	静置	24時間	熱風	120 ℃	2時間	—	—	22.0	28.5	2.2
	2	攪拌	2分	天日	常温	10日	—	—	86.5	29.0	9.8
	2	攪拌	2分	熱風	120 ℃	2時間	—	—	21.5	19.5	2.1
実 験 指 標	1	静置	24時間	熱風	120 ℃	2時間	ミックストドチルオクチルフェノール	1.0 PHR	83.0	78.0	13.8
	1	静置	24時間	熱風	120 ℃	2時間	オクタル化ジフェニルアミン誘導体	1.5 PHR	83.5	77.5	14.3
	2	攪拌	2分	熱風	120 ℃	2時間	ステレン化フェノール	1.0 PHR	81.5	79.0	13.5
	2	攪拌	2分	熱風	120 ℃	2時間	R.F.-ジアリルチ-フェニレンジアミン	1.0 PHR	83.0	80.0	14.2

*1 老化条件 100℃×70hr

実施例3

100 部の天然ゴムを含む D R C 35% の新鮮ラテックスに、ステレン化フェノール 1 部を乳化した液を加え均一に混合攪拌する。この混合物に常温で 2 % ギ酸を加え攪拌してポリマーを凝固させた後 90°C で 2 時間乾燥を行ない天然ゴムの生ゴムを得た。該ゴム 101 部に対して HAF ブラック 50 部、亜鉛華 5 部、ステアリン酸 2 部、ナフテン系オイル 10 部、促進剤 CZ 1 部、硬質 2 部を加え、パンパリーミキサーにて 5 分間混練りした。加硫は 150°C で 20 分間実施した。耐熱老化試験は 90°C で 4 日および 7 日間行なった。結果を第 2 表に示す。

比較例 3

天然ゴム新鮮ラテックス (D R C 35%) に 2 % ギ酸を加え 24 時間静置凝固後 90°C で 2 時間乾燥して天然ゴムを得た。これに老化防止剤も添加するほかは実施例 3 と同様な方法で混練りし加硫、試験を行なった。結果を第 2 表に示す。

第 2 表から本発明の天然ゴムは、従来の天然ゴムに老化防止剤を配合したものに比べて優れた物

理的性質を有することが分かる。

第 2 表

	実施例 3	比較例 3
ラテックス		
天然ゴム (固形分)	100	100
ステレン化フェノール	1	-
固形 (dry blend)		
HAF ブラック	50	50
ステレン化フェノール	-	1
ZnO	5	5
ステアリン酸	2	2
N オイル	10	10
促進剤 CZ	1	1
硬質	2	2
加硫 (150°C × 20 分)		
引張試験		
M ₁₀₀ (kgf/cm ²)	33	31
M ₅₀₀ (kgf/cm ²)	185	171
T _g (kgf/cm ²)	331	300
E _s (%)	510	480
老化 (90°C × 4 日)		
M ₁₀₀ (kgf/cm ²)	37	33
M ₅₀₀ (kgf/cm ²)	178	-
T _g (kgf/cm ²)	179	157
E _s (%)	300	270
老化 (90°C × 7 日)		
M ₁₀₀ (kgf/cm ²)	35	32
M ₅₀₀ (kgf/cm ²)	-	-
T _g (kgf/cm ²)	98	77
E _s (%)	170	130

(発明の効果)

本発明によれば、天然ゴムの持つ優れた物理的性質を改良して、かつ、乾燥に要する時間を従来の 6 ~ 10 日から数時間以内に著しく短縮できる。また、新鮮ラテックスを水で希釈することなく、そのまま使用できることと合わせその工業的効果は大きい。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社

特許出願人 日合ゴム加工株式会社

代理人 井理士 久米英

